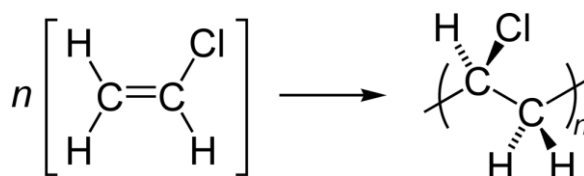


## Identyfikacja tworzyw sztucznych

**Tworzywo sztuczne** jest to materiał, którego głównym składnikiem jest polimer.

**Polimer** – substancja chemiczna o bardzo dużej masie cząsteczkowej, która składa się z wielokrotnie powtórzonych jednostek zwanych merami.

Najbardziej znanym polimerem jest PCV, czyli polichlorek winylu. Jest polimer syntetyczny otrzymywany w wyniku polimeryzacji monomeru: chlorku winylu (rys. 1). PCV ma właściwości termoplastyczne, charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną oraz jest odporny na działanie wielu rozpuszczalników.



Rys. 1. Cząsteczka PCV (polichlorek winylu).

Materiały polimerowe obejmują kilkanaście tysięcy gatunków różniących się chemicznie i morfologicznie, a przede wszystkim własnościami. Rozpoznanie nieznanego tworzywa sztucznego jest bardzo trudne i wymaga dużego doświadczenia laboratoryjnego.

Celem identyfikacji tworzyw sztucznych jest określenie typu polimeru stanowiącego główny składnik tworzywa. Analiza próbki tworzywa obejmuje następujące etapy:

- wydzielenie i oczyszczenie polimeru przez usunięcie napełniaczy, plastyfikatorów i rozpuszczalników
- scharakteryzowanie własności fizycznych
- wykonanie analizy jakościowej i ilościowej pierwiastków
- oznaczenie zawartości typowych grup funkcyjnych
- badanie rozpuszczalności polimeru
- badanie zachowania się polimeru podczas termicznego rozkładu oraz zbadanie produktów tego rozkładu
- przeprowadzenie charakterystycznych reakcji chemicznych
- wykonanie analizy spektralnej polimeru (widm IR, NMR, UV-Vis, itp.)

### Identyfikacja na podstawie rozkładu termicznego próbki

Próbkę tworzywa umieszczoną na końcu łopatkki lub chwyconą w szczypce utrzymuje się w płomieniu palnika aż do zapalenia. Obserwuje się zachowanie próbki w płomieniu oraz notuje zapach wydzielających się par i dymów. Charakterystyczna jest łatwość zapalania się badanego materiału oraz zdolność do gaśnięcia. Ogrzewanie nie powinno być szybkie. Jeżeli płomień jest za duży, rozkład następuje bardzo szybko, aby można było zaobserwować występujące zjawiska. Polimery rozkładające się z wydzieleniem węglowodorów aromatycznych palą się żółtym kopcącym płomieniem. Mniej sadzy powstaje, gdy tworzą się w procesie rozkładu węglowodory alifatyczne. Ze wzrostem ilości tlenu w próbce płomień przyjmuje barwę niebieską. Podczas spalania sprawdza się również odczyn produktów

Ćwiczenie 5. Identyfikacja tworzyw sztucznych

rozkładu próbki. Odczyn par określa się przy pomocy zwilżonych papierków wskaźnikowych umieszczonych nad próbką po zgaszeniu płomienia. Charakterystyczne zachowanie się różnych tworzyw sztucznych zestawiono w tabelach poniżej.

Rodzaj tworzywa	Zmiany tworzywa podczas ogrzewania. Odczyn oparów/dymu	Zachowanie się tworzywa podczas palenia w płomieniu*	Wygląd i barwa płomienia	Zapach oparów/dymu (po zgaszeniu płomienia)
1	2	3	4	5
<b>Polietylen Polipropylen</b>	topi się bardzo łatwo, traci zmętnienie, odczyn obojętny	II	świecący, żółty z niebieskim środkiem, kapie palącymi się kroplami	podobny do zapachu palonej parafiny
<b>Polistyren</b>	topi się i rozkłada, odparowuje, odczyn obojętny	II	żółto-pomarańczowy, silnie kopący (sadza)	słodko-kwiatowy (hiacynth); styrenu.
<b>Poli(chlorek winylu)</b>	rozkłada się z barwą ciemnobrunatną, odczyn silnie kwaśny	I	żółty, zielony na brzegach, białe dymy, czasami świecący (plastyfikatory)	kwasu solnego, ostry i gryzący
<b>Poli(tetra - fluoroetylen)</b>	rozkład przy bardzo silnym ogrzewaniu, odczyn silnie kwaśny	0	nie pali się i nie zwęgla	w czerwonym żarze ostry HF
<b>Poli- metakrylan</b>	rozkłada się, odparowuje, pryska, odczyn obojętny	II	pali się trzeszcząc, przeważa niebieska barwa płomienia	typowy, owocowy (estrowy)
<b>Poliakrylan</b>	topi się, rozkłada, odparowuje, odczyn obojętny	II	świecący, nieco kopący	typowy, nieprzyjemny, ostry

1	2	3	4	5
<b>Poli- (octan winylu)</b>	topi się, ewentualnie rozkłada, brunatnieje, odczyn słabo kwaśny	II	świecący, kopący	kwasu octowego
<b>Poli- formaldehyd (poliacetale)</b>	topi się, rozkłada, odparowuje, odczyn obojętny	II	niebieski, prawie bezbarwny lub lekka purpurowa obwódka	przeważnie ostry, formaldehydu
<b>Poliwęglan</b>	topi się, staje się bezbarwny i ciągliwy, odczyn słabo kwaśny	I	świecący, kopący, próbka zwęgla się, tworzą się pęcherze	zbliżony do fenolu
<b>Poliamid</b>	topi się, traci zmętnienie, odczyn zasadowy	II	świecący, niebieskawy z żółtym brzegiem, kapie, powstają ciągnące się nitki	typowy, podobny do palonego rogu
<b>Poliuretan liniowy</b>	topi się, rozkłada, odczyn zasadowy	II	świecący, niebieskawy z żółtym brzegiem, kapie, powstają ciągnące się nitki	charakterystycznie nieprzyjemny, ostry
<b>Poliuretan usieciowany</b>	topi się, rozkłada, odczyn zasadowy	II	świecący	

Ćwiczenie 5. Identyfikacja tworzyw sztucznych

1	2	3	4	5
<b>Fenoplasty (napelniazcz mineralny)</b>	rozkład, rozpryskuje się, biały nalot, odczyn obojętny lub zasadowy	0/I	jasny, kopcący	fenol, formaldehyd niekiedy amoniak
<b>Fenoplasty (napelniazcz organiczny)</b>	rozkład, rozpryskuje się, biały nalot, odczyn obojętny lub zasadowy	I/II	jasny, kopcący, zwęгла się	fenol, formaldehyd niekiedy amoniak
<b>Fenoplasty (warstwowe, prasowane)</b>	rozkład, rozpryskuje i rozwarstwa się, odczyn obojętny	0/I	jasny, kopcący	fenol, formaldehyd niekiedy amoniak
<b>Aminoplasty</b>	rozkład, ciemnienie, odczyn zasadowy lub obojętny	0/I	trudno zapalny, płomień lekko żółty, zwęгла się, często białe brzegi	amoniak, aminy, formaldehyd, często odrażający rybi
<b>Silikony (elastomery)</b>	rozkład przy silnym ogrzaniu; biały proszek, odczyn obojętny	0	tlą się w płomieniu	biały dym, popękana biała pozostałość SiO <sub>2</sub>
<b>Żywice epoksydowe usieciowane</b>	rozkład, ciemnienie, topi się, odczyn obojętny lub zasadowy	I	średniozapalne, palą się małym, żółtym płomieniem, kopcą	fenolu; w zależności od rodzaju utwardzacza estrowy lub aminowy

1	2	3	4	5
<b>Żywice poliestrowe</b>	rozkład, ciemnienie, topi się, odczyn obojętny lub słabo kwaśny	II	świecący żółto, kopcący, próbka zwęгла się	przeważający styrenu (hiacynty)
<b>Estry celulozy</b>	topi się, rozkład, odczyn obojętny lub słabo kwaśny	II/III	żółto-zielony lub żółty, świecący, może kapać, czasami iskry	kwas octowy, kwas masłowy i palonego papieru
<b>Etery celulozy</b>	topi się i zwęгла, odczyn obojętny	II	żółty, świecący	przeważający palonego papieru
<b>Tworzywa białkowe</b>	rozkład, zwęglenie, odczyn zasadowy	I/II	świecący, chwilami gasnący	palonego rogu
<b>Wulkanizaty kauczukowe (gumy)</b>	rozkład, zwęglenie, odczyn zasadowy lub słabo kwaśny	I/II	żółto-pomarańczowy, niekiedy żółto-zielony	typowy dla kauczuków

\*0 – tworzywo niepalne

I – nie podtrzymuje palenia

II – po zapaleniu pali się dalej

III – pali się gwałtownie, wybuchowo

### Identyfikacja tworzyw na podstawie rozpuszczalności

Rozpuszczalność polimerów jest jedną z charakterystycznych cech. Polimery na ogół rozpuszczają się bardzo wolno, a proces rozpuszczania przechodzi przez etap pęcznienia. Rozpuszczalność jednego polimeru w określonym rozpuszczalniku może się zmieniać w zależności od ciężaru cząsteczkowego rozgałęzień oraz stopnia krystaliczności. Wzrost ciężaru cząsteczkowego i stopnia krystaliczności zmniejsza rozpuszczalność, natomiast rozgałęzienia cząsteczek zwiększają rozpuszczalność. Polimery usieciowane mogą jedynie pęcznieć. Rozpuszczalność najbardziej rozpowszechnionych polimerów w różnych rozpuszczalnikach zestawiono w tabeli poniżej:

Rozpuszczalnik \ Polimer	Woda	Aceton	Octan etylu	Benzen	Pyrydyna	Chloroform	Kwas octowy	ś kwas mrówkowy	Kwas solny	n-butanol	Octan metylu	Octan butylu	Eter etylowy	Alkohol etylowy	Cykloheksanol	Czterochlorek węgla
Polichlorek winylu	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Polichlorek	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliocetan winylu	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	X	+	+	+
Polialkohol winylowy	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliwinylobutyral	-	CZ	-	-	+	-	+	-	-	(+)	CZ	+	-	+	-	-
Poliwinyloformal	-	CZ	-	-	+	-	+	-	-	-	CZ	CZ	-	-	-	-
Etyloceluloza	-	CZ	-	+	CZ	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-
Octan celulozy	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-
Metyloceluloza	+	-	-	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzyloceluloza	-	CZ	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Acetylomaślan	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Ż.fenolowo-formald.	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Ż.mocznikowo-formald.	-	-	-	-	(+)	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ż.melaminowo-formald.	-	-	-	-	(+)	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polimetakrylan	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	CZ	-	-	+	-
Polietylen	-	-	-	(+)	(+)	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)
Poliamid	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Polistyren	-	X	X	+	(+)	+	-	-	-	-	+	+	X	-	-	+
Poliuretany	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Policzterofluoroetylen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ rozpuszczalny

- nierozpuszczalny

(+) rozpuszczalny na gorąco

Cz- rozpuszczalny częściowo

X pęcznieje

## Spektroskopia w podczerwieni

Materia może oddziaływać z promieniowaniem poprzez absorpcję i emisję. Procesy te polegają na pochłonięciu lub wyemitowaniu fotonu przez cząstkę materii. W obu tych procesach energia fotonu odpowiada różnicy energii pomiędzy stanami początkowym i końcowym cząsteczki, przy czym w przypadku absorpcji stan końcowy jest stanem o energii większej od stanu początkowego o energię zaabsorbowanego fotonu, a w przypadku emisji stan końcowy ma energię niższą niż stan początkowy o wartość równą energii wyemitowanego fotonu. Spektroskopia w podczerwieni bada absorpcję promieniowania podczerwonego przez cząsteczki związków chemicznych.

Podczerwień to zakres promieniowania o długości fal od 780 nm (umowny koniec zakresu widzialnego) do 1 mm (umowny początek zakresu mikrofalowego). W praktyce największe zastosowanie ma spektroskopia w środkowej podczerwieni od 2,5  $\mu\text{m}$  do 25  $\mu\text{m}$ , czyli od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Absorpcja promieniowania podczerwonego dla większości znanych cząsteczek powoduje ich wzbudzenia (przejścia) na wyższe poziomy oscylacyjne. Nie wszystkie przejścia są jednak aktywne i posiadają mierzalną intensywność. Przejścia aktywne, inaczej zwane w spektroskopii przejściami dozwolonymi muszą spełniać pewne kryteria określone jako reguły wyboru. W podczerwieni aktywne są tylko przejścia cząsteczek polarnych, obdarzonych niezerowym momentem dipolowym. Mówiąc bardziej precyzyjnie w cząsteczce wzbudzone mogą być tylko te drgania, które zmieniają moment dipolowy cząsteczki. Ponadto najbardziej aktywne przejścia zachodzą pomiędzy sąsiednimi poziomami oscylacyjnymi danego drgania.

Całkowita liczba drgań cząsteczki nieliniowej to  $3N-6$ , a cząsteczki liniowej –  $3N-5$ , gdzie  $N$  to liczba atomów w cząsteczce. Jeżeli cząsteczka posiada jakieś elementy symetrii to nie wszystkie drgania ujawnią się na widmie.

Spektroskopia w podczerwieni dostarcza informacji o badanym materiale w postaci widma, czyli wykresu zależności wielkości absorpcji od energii promieniowania wyrażonej najczęściej za pomocą lub liczby falowej ( $[\text{cm}^{-1}]$ ).

Każda z cząsteczek posiada swój unikalny zestaw poziomów energetycznych. Widma w podczerwieni są zatem charakterystyczne dla konkretnych związków chemicznych. Porównywanie widma badanej substancji z wcześniej przygotowaną biblioteką widm jest jednym ze sposobów identyfikacji związków za pomocą spektroskopii w podczerwieni.

Innym sposobem jest przypisanie pasm drganiom konkretnych grup funkcyjnych występujących w cząsteczce badanego związku chemicznego stosując tabele korelacyjne drgań. Dana grupa funkcyjna (ugrupowanie kilku atomów połączonych ze sobą wiązaniami chemicznymi np., grupa karbonylowa  $\text{C=O}$ , hydroksylowa  $\text{OH}$ ) występująca w różnych związkach posiada podobne wartości częstości (energii) drgań. Obserwowane przedziały częstości charakterystyczne dla danej grupy i jej drgania zostały zebrane w tabelach korelacyjnych.

### **Zagadnienia do przygotowania:**

1. Co to jest tworzywo sztuczne/polimer?
2. Jakie znasz metody identyfikacji tworzyw sztucznych?
3. Co to jest spektroskopia w podczerwieni?
4. Jakie znasz tworzywa sztuczne?

**Wykonanie ćwiczenia:**

1. Dla 3 wzorcowych polimerów: metylu celulozy, polistyrenu oraz alkoholu poliwinylowego należy dokonać analizy ich składu poprzez badanie zachowania się podczas spalania, określenie rozpuszczalności, wykonanie reakcji charakterystycznych oraz zarejestrowanie widm w podczerwieni.
2. Dla wybranych próbek tworzyw sztucznych należy dokonać analizy ich składu poprzez badanie zachowania się podczas spalania, określenie rozpuszczalności, wykonanie reakcji charakterystycznych oraz zarejestrowanie widm w podczerwieni.

**Opracowanie wyników:**

1. Należy szczegółowo opisać wszystkie czynności wykonane w celu identyfikacji tworzyw sztucznych.
2. Proszę narysować widma w podczerwieni dla badanych próbek i szczegółowo opisać poszczególne pasma.
3. Dla zidentyfikowanych polimerów proszę podać pełne nazwy oraz narysować wzory strukturalne.